

Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Б. Л. Журавлёв

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ В УСЛОВИЯХ ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ЦЕПЕЙ МАРКОВА

Ключевые понятия: «питтинговая коррозия», «гальваностатическая поляризация» «теория цепей Маркова».

Рассмотрены три стадии развития питтинга: формирование, развитие и репассивация. В соответствии с указанными стадиями развития питтинга рассматриваются четыре состояния поверхности корродирующего металла: пассивное состояние поверхности; развитие «микрориттингов»; развитие «макрориттинга»; развитие стабильного питтинга. Предложена модель развития питтинговой коррозии, на основе которой вычисляется момент перехода стадии «макрориттинга» в фазу стабильной питтинговой коррозии.

Key-words: pitting corrosion, galvanostatic polarization, Markov's chain theory.

In the focus there are three phases of pitting corrosion process: generation, growth and repassivation. In accordance with pitting corrosion phases there are four metal surface conditions: passive state; the growth of «micropitting»; the growth of «macropitting» and stable pitting growth. The model of pitting corrosion process was developed. The model enables one to calculate the transition moment from «macropitting» into stable pitting growth state.

Введение

Питтинговая коррозия - это вид локального коррозионного разрушения, которое происходит вследствие частичного нарушения пассивного состояния поверхности металлов или сплавов, что приводит к образованию глубоких точечных каверн. Коррозионному разрушению такого типа подвержены хромистые и хромоникелевые стали, алюминий и его сплавы, никель, титан в агрессивных средах, в которых наряду с пассиватором-окислителем присутствуют активизирующие ионы (Cl^- , Br^- , I^-).

Для прогнозирования питтинговой коррозии применяют моделирование, экстраполяцию, экспертные оценки [1]. В данных методах используют результаты долговременных испытаний в естественных условиях эксплуатации металла, результаты ускоренных испытаний в лабораторных условиях при экспонировании образцов в модельных растворах повышенной агрессивности или результаты ускоренных электрохимических испытаний.

Одним из электрохимических методов ускоренных испытаний является метод гальваностатической поляризации, предложенный И.Л.Розенфельдом [2]. Данный метод позволяет получать поляризационные кривые «потенциал-время». Анализируя изменения флуктуаций потенциала с течением времени можно определить вероятность возникновения питтинговой коррозии в определенном сплаве.

Цель данной статьи: авторы данной статьи предлагают моделировать процесс питтинговой коррозии в условиях гальваностатической поляризации на основе теории цепей Маркова, что позволяет рассчитать длительность развития процесса питтинговой коррозии до момента перехода в фазу стабильно развивающегося питтинга.

Модель

Различают три стадии развития питтинга [2]:

1. *Формирование питтинга* наблюдается при разрушении пассивной пленки в результате дости-

жения потенциала питтингообразования при воздействии окислителя или анодной поляризации в присутствии активизирующих анионов.

2. *Развитие питтинга* происходит вследствие интенсивного растворения защитной пленки, что приводит к значительному возрастанию скорости анодного процесса (*активационный режим роста питтинга*), которая постепенно уменьшается в связи с увеличением поверхности питтинга и возникающими диффузионными ограничениями (*диффузионный режим роста питтинга*).
3. *Репассивация*, т.е. прекращение развития питтинга на начальном этапе коррозии, наблюдаемая в активационном режиме роста питтинга. Питтинг, развивающийся в диффузионном режиме, является стабильным и не способен к репассивации.

Рассмотрим питтинговую коррозию как случайный процесс, развивающийся на металлической поверхности на основе теории цепей Маркова[3].

В каждый момент времени система находится в одном из возможных фазовых состояний k : S_1, S_2, \dots, S_k . В соответствии с приведенным выше описанием стадий развития питтинга, пространство состояний, характеризующее случайный процесс включает:

1. A - пассивное состояние поверхности (питтинги отсутствуют или репассивируются);
2. B - развитие «микрориттингов»;
3. C - развитие «макрориттинга»;
4. D - развитие стабильного питтинга.

Переход из одного состояния в другое происходит мгновенно и с определенной одношаговой вероятностью перехода, за исключением состояния, в котором наблюдается развитие стабильного питтинга. Поскольку состояние D - поглощающее, процесс является необратимым.

Граф состояний с заданными одношаговыми вероятностями перехода имеет следующий вид:

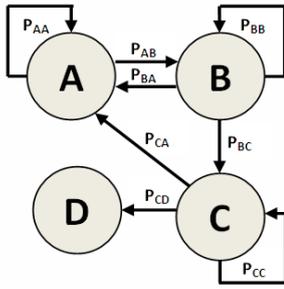


Рис. 1 - Граф состояний

Множество вероятностей перехода из одного состояния в другое можно представить в виде матрицы переходов:

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} & 0 \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} & P_{CD} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Для оценки числа шагов до перехода системы в поглощающее состояние приведем матрицу переходов к каноническому виду [4] и выделим квадратную матрицу Q , описывающую переходы между неустойчивыми состояниями A, B, C :

$$P = \begin{bmatrix} P_{AA} & P_{AB} & 0 \\ P_{BA} & P_{BB} & P_{BC} \\ P_{CA} & 0 & P_{CC} \end{bmatrix} \quad (2)$$

Рассчитаем фундаментальную матрицу цепи:

$$N = (J - Q)^{-1} \quad (3)$$

$$N_2 = N(2N_{dg} - J) - N_{sq} \quad (4)$$

Если $N = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$, то $N_{dg} = \begin{bmatrix} a & 0 \\ 0 & d \end{bmatrix}$ и

$$N = \begin{bmatrix} a^2 & b^2 \\ c^2 & d^2 \end{bmatrix}$$

J – единичная квадратная матрица, размерность которой совпадает с размерностью матрицы Q .

Фундаментальная матрица N описывает среднее число попаданий системы в неустойчивое состояние, а матрица N_2 дисперсию среднего числа попаданий системы в неустойчивое состояние.

Число неустойчивых состояний поглощающей цепи (включая исходное состояние), необходимое для формирования стабильного питтинга, рассчитывается согласно выражению:

$$H = N \cdot \xi \quad (5)$$

где ξ – вектор, составленный из единиц, имеющих соответствующую размерность.

Поскольку средняя продолжительность интервала между шагами 1 с, то полученная матрица H характеризует время требуемое системе для попадания в поглощающее состояние, если в начальный

момент времени она находилась в состояниях A, B или C .

Дисперсия числа шагов до достижения поглощающего состояния, рассчитывается согласно выражению:

$$K = (2N - J)H - H_{sq} \quad (6)$$

Стандартное отклонение времени, требующегося для попадания системы в поглощающее состояние, можно рассчитать следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{K} \quad (7)$$

Методика получения параметров модели

Ключевым параметром моделирования на основе теории цепей Маркова является матрица переходов. Расчет матрицы переходов аналитическим путем весьма сложен. Однако на основе анализа флуктуаций потенциала на хронопотенциограммах можно рассчитать продолжительность каждого из указанных выше состояний.

Разработан алгоритм расчета одношаговых вероятностей перехода системы из одного состояния в другое, который реализован на языке программирования C# в среде VisualStudio 2010 на платформе .NetFramework [5,6].

В качестве входных данных выступают реализации процесса растворения металла вследствие гальваностатической поляризации при одинаковых начальных условиях и времени экспозиции.

Алгоритм расчета состоит из следующих этапов:

1. Расписывается, в каких состояниях («P» – пассивное состояние или «G» – состояние, в котором развивается питтинг) находилась система в каждый промежуток времени. Для этого с использованием импортируемых экспериментальных данных последовательно рассматриваются два соседних значения потенциала и в зависимости от соблюдения условия $E_i < E_{i+1}$ производится оценка состояния: если $E_i < E_{i+1}$, тогда состояние «P», иначе «G».
2. Задается значение потенциала \hat{E} , ниже которого, предполагается, что формируются и развиваются «макро» питтинги.
3. Рассчитывается общая длительность:
 - периодов пассивности во время развития «микро» питтингов, при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных, хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции, принимают значения «P»;
 - периодов пассивности во время развития «макро» питтингов, при условии, что $E_i < \hat{E}$ и $E_{i+1} < \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «P»;
 - периодов развития «микро» питтингов, при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «G»;

- периодов развития «макро» питтингов, при условии, что $E_i < \hat{E}$ и $E_{i+1} < \hat{E}$, два соседних состояния в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «G».
4. Рассчитывается количество:
- переходов из состояния пассивности в состояние, когда происходит развитие «микро» питтингов, при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «P» и «G»;
 - переходов из состояния, когда происходит развитие «микро» питтингов в состояние пассивности при условии, что $E_i > \hat{E}$ и $E_{i+1} > \hat{E}$, а два соседних состояния S_i и S_{i+1} в массиве данных хранящих информацию о состояниях системы на всем протяжении времени экспозиции имеют значения «G» и «P»;
 - переходов из состояние «микро» питтинг в состояние «макро» питтинг, при условии, что $E_i > \hat{E}$, $E_{i+1} < \hat{E}$.
5. Этапы 1-4 повторяют для нескольких реализаций процесса растворения металла вследствие воздействия гальваностатической поляризации.
6. Производится усреднение полученных результатов.
7. По усредненным данным рассчитывается матрицу одношаговых вероятностей перехода.

Алгоритм расчета матрицы перехода основан на анализе хронопотенциограмм, полученных при исследовании стали марки 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl методом гальваностатической поляризации при различных плотностях поляризующего тока. Исследования стали проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребрянный электрод марки ЭВЛ – ИМЗ, а качестве вспомогательного электрода - платиновый электрод.

В эксперименте применяли потенциостат – гальваностат «IPC – Pro» и персональный компьютер.

Алгоритм расчета матрицы перехода основан на анализе хронопотенциограмм, полученных при исследовании стали марки 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl методом гальваностатической поляризации. Исследования стали проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребрянный электрод марки ЭВЛ – ИМЗ, а качестве вспомогательного электрода - платиновый электрод.

В эксперименте применяли потенциостат – гальваностат «IPC – Pro» и персональный компьютер.

Анализ результатов

Хронопотенциограммы, полученные при исследовании стали марок 12X18H10T в растворе 0,1 М NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см² показаны на рисунках 2, 3.

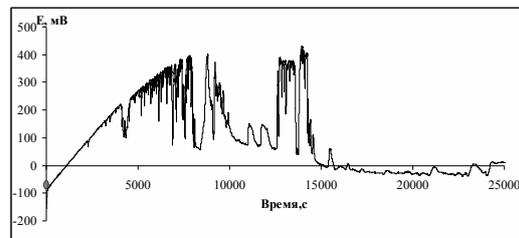


Рис. 2 - Хронопотенциограмма стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см²

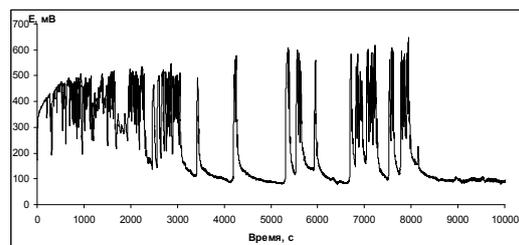


Рис. 3 - Хронопотенциограмма стали 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем 0,06 г/л K₃[Fe(CN)₆], при плотности тока 2,5 мкА/см²

В результате обработки хронопотенциограмм были получены следующие матрицы переходов:

- 1) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$P = \begin{bmatrix} 0.823 & 0.177 & 0 & 0 \\ 0.204 & 0.306 & 0.49 & 0 \\ 0.3912 & 0 & 0.6085 & 0.0003 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- 2) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем 0,06 г/л K₃[Fe(CN)₆], при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$P = \begin{bmatrix} 0.81 & 0.19 & 0 & 0 \\ 0.067 & 0.173 & 0.76 & 0 \\ 0.4216 & 0 & 0.0578 & 0.0004 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Фундаментальные матрицы цепи, рассчитанные по формуле (3), имеют следующий вид:

- 1) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$N = \begin{bmatrix} 10442 & 2663 & 3333 \\ 10437 & 2663 & 3333 \\ 10434 & 2661 & 3333 \end{bmatrix}$$

- 2) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем 0,06 г/л K₃[Fe(CN)₆], при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$N = \begin{bmatrix} 6042 & 1388 & 2500 \\ 6036 & 1388 & 2500 \\ 6036 & 1386 & 2500 \end{bmatrix}$$

Число неустойчивых состояний поглощающей цепи (включая исходное состояние), необходимое для формирования стабильного питтинга, рассчитываются по формуле (5):

- 1) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$H = \begin{bmatrix} 16439 \\ 16433 \\ 16428 \end{bmatrix}$$

- 2) сталь 12X18H10T в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем 0,06 г/л K₃[Fe(CN)₆], при плотности тока 2,5 мкА/см²:

$$H = \begin{bmatrix} 9930 \\ 9925 \\ 9923 \end{bmatrix}$$

Согласно результатам расчетов для двух видов экспериментов, проведенных на стали марки 12X18H10T при плотности тока 2,5 мкА/см² в растворе 0,1 моль/л NaCl и в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем K₃[Fe(CN)₆], время формирования стабильного питтинга под воздействием гальваностатической поляризации равны соответственно 16439 и 9930 с.

Данную разницу длительностей развития процесса питтинговой коррозии до формирования стабильного питтинга можно объяснить дополнительно

ным введением окислителя K₃[Fe(CN)₆], ускоряющего процесс растворения стали.

Выводы

1. Предлагаемая модель на основе теории цепей Маркова позволяет рассчитать длительность развития процесса питтинговой коррозии до момента перехода в фазу стабильно развивающегося питтинга.
2. Были рассчитаны параметры модели для стали марки 12X18H10T при плотности тока 2,5 мкА/см² в растворе 0,1 моль/л NaCl и в растворе 0,1 моль/л NaCl, содержащем K₃[Fe(CN)₆].

Литература

1. Таранцева, К.Р. Прогнозирование питтингостойкости нержавеющей сталей в химико-фармацевтических производствах: дис. ... д-ра тех. наук./ К.Р.Таранцева.– Пенза, 2004. – С.439.
2. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учебное пособие для вузов./ Н.П. Жук. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2006. –472 с.
3. Журавлёв, Б.Л. Динамика локальных стохастических процессов электрохимического осаждения и растворения металлов: дис. ... д-ра хим. наук / Б.Л. Журавлёв – Казань, 1992. – 317 с.
4. Д.Тернер Вероятность, статистика и исследование операций./ Тернер Д.– М.: «Статистика»,1976.-216 с.
5. Виноградова С.С. Определение параметров имитационной модели локального растворения хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях/ С.С. Виноградова, Р.Ф.Тазиева, И.О.Исхакова // Вестник Казанского технологического университета. –2013. – №4. – С. 265-267.
6. Тазиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф.Тазиева, С.С. Виноградова, // Вестник Казанского технологического университета. 2012. –№20. – С. 66-69.